

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-232040

(P2002-232040A)

(43) 公開日 平成14年8月16日 (2002.8.16)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

FI

テーマコード(参考)

H01L 43/08

H01L 43/08

Z 2G017

G01R 33/09

G11B 5/39

5D034

G11B 5/39

H01F 10/32

5E049

H01F 10/32

41/32

41/32

H01L 43/12

審査請求 未請求 請求項の数41 OL (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-352008(P2001-352008)

(22) 出願日 平成13年11月16日 (2001.11.16)

(31) 優先権主張番号 60/249266

(32) 優先日 平成12年11月17日 (2000.11.17)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(31) 優先権主張番号 09/903697

(32) 優先日 平成13年7月13日 (2001.7.13)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 孫 吉軍

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 荒木 悟

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100109656

弁理士 三反崎 泰司 (外1名)

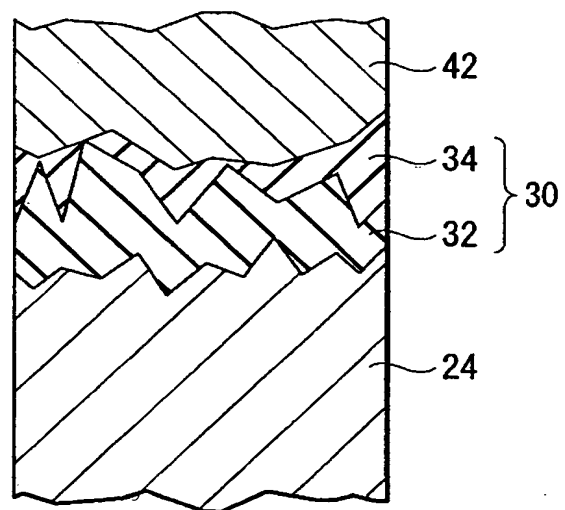
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気トンネル接合素子およびその製造方法ならびに磁気トンネル接合型ヘッドおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 室温下においても高TMR比かつ、低抵抗が得られると共に、電気特性の対称性に優れるMTJ素子およびMTJヘッドならびにそれらの製造方法を提供する。

【解決手段】 MTJ素子70は、第1の強磁性層24と、トンネルバリア層30と、第2の強磁性層42とが順に積層される工程を含む。トンネルバリア層30は、第1の強磁性層24上に金属層もしくは非金属層を形成し、酸化処理することにより第1の薄膜32を形成する工程と、第1の薄膜32上に第2の薄膜34を形成する工程とによって形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 印加された磁場を検出するための磁気トンネル接合素子であって、

第1の強磁性層と、

第2の強磁性層と、

前記第1および第2の強磁性層に挟まれ、これらの2つの層と接するトンネルバリア層とを備え、前記トンネルバリア層は酸化処理が施された第1のバリア層と、第2のバリア層とを含むことを特徴とする磁気トンネル接合素子。

【請求項2】 前記第2のバリア層は酸化処理が施されたものであることを特徴とする請求項1に記載の磁気トンネル接合素子。

【請求項3】 前記第1のバリア層は、前記第2のバリア層の厚み以上の厚みを有していることを特徴とする請求項1に記載の磁気トンネル接合素子。

【請求項4】 さらに、前記第2のバリア層上に少なくとも1層の他のバリア層を備えることを特徴とする請求項1に記載の磁気トンネル接合素子。

【請求項5】 前記第1のバリア層は、前記他のバリア層のいずれよりも厚いか、または同等であることを特徴とする請求項4に記載の磁気トンネル接合素子。

【請求項6】 前記第1の強磁性層は、外部磁場により磁化方向が自由に変化する強磁性フリー層であることを特徴とする請求項1に記載の磁気トンネル接合素子。

【請求項7】 前記第1のバリア層の厚みは、0.6 nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の磁気トンネル接合素子。

【請求項8】 前記第1および第2のバリア層のうち少なくとも一方が、クロム (Cr)、モリブデン (Mo)、タンタル (Ta)、ニオブ (Nb)、銅 (Cu)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ボロン (B)、炭素 (C)、アルミニウム (Al)、タングステン (W)、シリコン (Si)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、ルテニウム (Ru)、レニウム (Re)、ジルコニウム (Zr) およびガリウム (Ga) からなる群のうち少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1に記載の磁気トンネル接合素子。

【請求項9】 前記第1および第2のバリア層のうち少なくとも一方が、アルミニウム (Al)、タンタル (Ta)、ニッケル (Ni)、チタン (Ti)、ハフニウム (Hf)、マグネシウム (Mg)、シリコン (Si)、ジルコニウム (Zr) およびガリウム (Ga) からなる群のうち少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1に記載の磁気トンネル接合素子。

【請求項10】 前記第2のバリア層はアニール処理されたものであることを特徴とする請求項1の磁気トンネル接合素子。

【請求項11】 前記第2のバリア層の厚みは、0.4 nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の磁気

トンネル接合素子。

【請求項12】 前記トンネルバリア層の厚みは、1.5 nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の磁気トンネル接合素子。

【請求項13】 前記トンネルバリア層は、0から500 mVの範囲のバイアス電圧を印加した場合において、正のバイアス電圧と負のバイアス電圧との抵抗差 $[a b s (R^+ - R^-) / (R^+ + R^-)]$ が3%未満であることを特徴とする請求項1に記載の磁気トンネル接合素子。

【請求項14】 印加された磁場を検出するための磁気トンネル接合素子を製造する方法であって第1の強磁性部分を形成する工程と、

前記第1の強磁性部分の上にトンネルバリア部分を形成する工程と、

前記トンネルバリア部分上に第2の強磁性部分を形成する工程とを含み、

前記トンネルバリア部分の形成工程は、

前記第1の強磁性部分上に第1のバリア部分を形成し、酸化処理する工程と、

前記第1のバリア部分上に第2のバリア部分を形成する工程とを含むことを特徴とする磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項15】 前記トンネルバリア部分形成工程は、酸化処理後の第1のバリア部分上に第2のバリア部分を形成した後、酸化処理する工程を含むことを特徴とする請求項14に記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項16】 前記トンネルバリア部分形成工程は、前記第2のバリア部分を形成した後、さらに、第2のバリア部分上に少なくとも1層の他のバリア部分を形成する工程を含むことを特徴とする請求項15に記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項17】 前記第1のバリア部分は、前記第2のバリア部分の厚み以上の厚みを有することを特徴とする請求項14に記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項18】 前記第1のバリア部分は、前記第2のバリア部分および前記他のバリア部分のいずれよりも厚いか、または同等であることを特徴とする請求項16に記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項19】 前記第1の強磁性部分は強磁性フリー部分であることを特徴とする請求項14に記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項20】 前記第1のバリア部分の厚みは、0.6 nm以下であることを特徴とする請求項14に記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項21】 前記第1および第2のバリア部分のうち少なくとも一方が、クロム (Cr)、モリブデン (Mo)、タンタル (Ta)、ニオブ (Nb)、銅 (Cu)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ボロン (B)、炭素 (C)、アルミニウム (Al)、タングス

テン(W)、シリコン(Si)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、ジルコニウム(Zr)およびガリウム(Ga)からなる群のうち少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項14記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項22】 前記第1および第2のバリア部分のうち少なくとも一方が、アルミニウム(Al)、タンタル(Ta)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)、ハフニウム(Hf)、マグネシウム(Mg)、シリコン(Si)、ジルコニウム(Zr)およびガリウム(Ga)からなる群のうち少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項14記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項23】 前記第2のバリア部分の厚みが、0.4nm以下であることを特徴とする請求項14記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項24】 前記他のバリア部分の最上層の厚みが、0.4nm以下であることを特徴とする請求項16記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項25】 前記トンネルバリア部分の厚みは、1.5nm以下であることを特徴とする請求項14記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項26】 さらに、前記第2の強磁性部分を形成した後、前記トンネルバリア部分を加熱する工程を含むことを特徴とする請求項14記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項27】 前記加熱工程では、300℃未満で加熱処理することを特徴とする請求項26記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項28】 前記第1および第2の強磁性部分は、コバルト(Co)、鉄(Fe)およびニッケル(Ni)からなる群のうち少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項14記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項29】 さらに、前記第1および第2の強磁性部分のいずれか一方に隣接するように反強磁性部分を形成する工程を含むことを特徴とする請求項14記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項30】 前記第1および第2の強磁性部分のうち少なくとも一方を形成する工程において、第1の強磁性層と、非磁性金属層と、第2の強磁性層とを順に形成する工程を含むことを特徴とする請求項14記載の磁気トンネル接合素子製造方法。

【請求項31】 前記第1および第2の強磁性部分のうち少なくとも一方を形成する工程において、第1および第2の強磁性層と、それらの間に挟まれる非磁性金属層とを形成する工程を含み、この工程は、コバルト(Co)、コバルト(Co)合金およびニッケル鉄(NiFe)合金を含む材料を用い、トンネルバリア部分に隣接するように前記第1および第2の強磁性層のうち一方の強磁性層を形成するステップと、ニッケル鉄(NiFe)合金もしくは、ニッケル鉄合金

にクロム(Cr)、タンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)およびジルコニウム(Zr)からなる群のうち少なくとも1種を添加してなる合金を用いて前記第1および第2の強磁性層のうち他方の強磁性層を形成するステップとを含むことを特徴とする請求項14記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項32】 さらに、タンタル(Ta)、クロム(Cr)、チタン(Ti)、ニッケルクロム(NiCr)合金およびニッケルクロム鉄(NiFeCr)合金からなる群のうち少なくとも1種を有するシード層を形成する工程を含むことを特徴とする請求項14記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項33】 さらに、銅(Cu)、アルミニウム(Al)およびニッケル鉄(NiFe)合金からなる群のうち少なくとも1種を含む第1および第2の電気リード層を形成する工程を含むことを特徴とする請求項14記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項34】 前記トンネルバリア部分を、バイアス電圧が0から500mVの範囲の場合に、正のバイアス電圧と負のバイアス電圧との抵抗差 $[abs(R^+ - R^-) / (R^+ + R^-)]$ が3%未満となるように形成することを特徴とする請求項14記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項35】 第1の強磁性部分を形成する工程と、前記第1の強磁性部分上に、トンネルバリア部分および第2の強磁性部分をこの順に形成する工程とを含み、前記トンネルバリア部分の形成工程は、前記第1の強磁性部分上に0.6nm以下の厚みを有する第1のバリア部分を形成し、酸化処理する工程と、前記第1のバリア部分上に0.4nm以下の厚みを有する第2のバリア部分を形成する工程とを含むことを特徴とする磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項36】 前記トンネルバリア部分形成工程は、酸化処理後の前記第1のバリア部分上に0.4nm以下の厚みを有する第2のバリア部分を形成し、酸化処理する工程を含むことを特徴とする請求項35記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項37】 前記第1と第2のバリア部分のうち少なくとも一方が、アルミニウム(Al)、タンタル(Ta)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)、ハフニウム(Hf)、マグネシウム(Mg)、シリコン(Si)、ジルコニウム(Zr)およびガリウム(Ga)からなる群のうち少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項35記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項38】 前記第2の強磁性部分を形成した後、300℃未満の温度で5時間以内の加熱処理をする工程を含むことを特徴とする請求項35記載の磁気トンネル接合素子の製造方法。

【請求項39】 磁気トンネル接合素子を用いて磁気記録媒体に磁気的に記録されたデータを検出する磁気トン

ネル接合型ヘッドであって、
第1の強磁性層と、
前記第1の強磁性層上に接するトンネルバリア層と、
前記トンネルバリア層上に接する第2の強磁性層とを備え、
前記トンネルバリア層は、
酸化処理を施された第1のバリア層と、
第2のバリア層とを含むことを特徴とする磁気トンネル接合型ヘッド。

【請求項40】 磁気トンネル接合素子を用いて磁気記録媒体に磁気的に記録されたデータを検出する磁気トンネル接合型ヘッドを製造する方法であって第1の強磁性部分を形成する工程と、
前記第1の強磁性部分上に、トンネルバリア部分および第2の強磁性部分をこの順に形成する工程とを含み、前記トンネルバリア部分形成工程は、
前記第1の強磁性部分上に第1のバリア部分を形成し、酸化処理する工程と、
酸化処理後の前記第1のバリア部分上に第2のバリア部分を形成する工程とを含むことを特徴とする磁気トンネル接合型ヘッドの製造方法。

【請求項41】 磁気トンネル接合素子を用いて磁気記録媒体に磁気的に記録されたデータを検出する磁気トンネル接合型ヘッドを製造する方法であって、
第1の強磁性部分と、トンネルバリア部分と、第2の強磁性部分とをこの順に形成する工程を含み、前記トンネルバリア部分の形成工程は、
前記第1の強磁性部分上に0.6nm以下の厚みを有する第1のバリア部分を形成し、酸化処理する工程と、
酸化処理後の前記第1のバリア部分上に0.4nm以下の厚みを有する第2のバリア部分を形成する工程とを含むことを特徴とする磁気トンネル接合型ヘッドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気記録媒体に磁気的に記録されたデータを検出する磁気トンネル接合（magnetic tunnel junction: MTJ）素子およびその製造方法ならびに、その磁気トンネル接合素子を備える磁気トンネル接合型ヘッドおよびその製造方法に関し、特に、均一性、対称性に優れるトンネルバリア層を有する磁気トンネル接合素子およびその製造方法ならびに、その磁気トンネル接合素子を備える磁気トンネル接合型ヘッドおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、異方性磁気抵抗（Anisotropic Magneto-Resistance, 以下、AMR）効果あるいはスピンバルブ（Spin-Valve, 以下、SV）効果に基づいた磁気抵抗（Magneto-Resistive, 以下、MR）素子は、磁気記録媒体を再生するための再生変換器（トランスデュ

ーサ）として広く用いられている。このようなMR素子は、磁性材料よりなる再生ヘッド部で生じる抵抗変化を利用して、記録媒体に記録された信号の変化によって生じる漏洩磁界を検出するものである。AMR効果を利用したMR素子（すなわち、AMR素子）の磁気抵抗変化率 $\Delta R/R$ は低く、一般に1~3%程度である。これに対し、同じ磁場を印加した場合のSV素子の $\Delta R/R$ は一般に2~7%に及ぶ。このような高感度SV素子を用いた再生ヘッドは非常に高い記録密度へ対応することができ、その記録密度は、1平方インチあたり数ギガ・ビット以上（数Gbits/in²以上、1Gbits/in²≒6.45Gbits/cm²）になる。従って、SV型再生ヘッドは次第にAMR再生ヘッドに取って代わるようになった。

【0003】基本的なSV素子は、米国特許第5,159,513号に記載されているように、2つの強磁性層が非磁性層によって隔てられている構造を有している。さらに、このSV素子では、2つの強磁性層のうちの1つに隣接するように、例えば、鉄マンガン（FeMn）合金で形成された交換結合層（ピン止め層）が形成されている。交換結合層とこれに隣接する強磁性層との間には交換結合が生じ、その強磁性層の磁化方向が特定の方向へ強くピン止め、すなわち固定されている。この磁化方向が固定された強磁性層は強磁性ピン層と呼ばれる。他方の強磁性層、つまり強磁性フリー層の磁化方向は、小さな外部磁場に応じて自由に回転する。このようなSV素子では、2つの強磁性層の磁化方向が、平行から反平行状態に変化するにつれて電気抵抗が増加するようになっており、これにより、比較的高い抵抗変化率（MR比）が得られる。

【0004】上記のAMR素子やSV素子とは異なるタイプのMR素子として、トンネル磁気抵抗効果（Tunneling Magneto-Resistance, TMR）を利用する素子がある。これはJulliereによる「強磁性薄膜間におけるトンネル効果」（"Tunneling Between Ferromagnetic Films", Physics Letters, 54A225, 1975）に記載されている。このようなTMRを利用するMR素子は、磁気トンネル接合（Magnetic Tunnel Junction, MTJ）素子、あるいは磁気抵抗トンネル接合（Magneto-Resistive Tunnel Junction, MRTJ）素子として知られている。SV素子と同様、MTJ素子は、2つの強磁性層（電極層）によって薄い絶縁層を挟み込んだ構造を有している。2つの強磁性層のうち、一方の強磁性層は特定方向に固定された磁気モーメントを有する強磁性ピン層であり、もう一方の強磁性層は外部磁場に応じて自由に回転する磁気モーメントを有する強磁性フリー層（センス層とも呼ばれる）である。SV素子と異なり、MTJ素子の動作は、CPP（current perpendicular to the plane）型と呼ばれる。つまり、MTJ素子を流れるセンス電流は、積層膜の厚み方向つまり、成膜面に対して垂

直方向に流れるのである。このセンス電流は、MTJ素子の2つの強磁性層にバイアス電圧を印加することにより生じる。このセンス電流は、電子がトンネルバリア層をトンネル効果により通過することで得られる。このため、トンネルバリア層は電子のトンネル効果が得られるよう十分に薄くなっている。

【0005】電子が絶縁層を通過するプロセスはスピン分極状態に強く依存する。すなわち、MTJ素子を流れるセンス電流は、2つの強磁性層（強磁性ピンド層および強磁性フリー層）のスピン分極状態と、磁気モーメント（磁化方向）の相対的な方向とに左右される。2つの強磁性層は、外部磁場に対して異なる反応を示すので、外部磁場に依じてこれら2つの強磁性層における相対的な磁化方向を変えることができる。

【0006】センス電流が第1の強磁性層を通過すると、電子はスピン分極化される。2つの強磁性層の磁化方向が互いに反平行な場合は、トンネルバリア層を介した電子トンネル効果が得られる確率は低下し、その結果、センス電流は流れにくくなり、大きな接合抵抗 R_{ap} が得られる。一方、2つの強磁性層の磁化方向が互いに平行な場合、電子トンネル効果が得られる確率は高くなり、センス電流が流れやすくなるので、これにより、小さな接合抵抗 R_p が得られる。両方の強磁性層の磁化方向が互いに直交な状態、すなわち、平行状態と反平行状態との中間の状態では、接合抵抗 R_m は R_{ap} と R_p の中間の大きさとなり、 $R_{ap} > R_m > R_p$ という関係が得られる。これらの記号を使用して磁気抵抗変化率（TMR比）を定義すると、 $\Delta R/R = (R_{ap} - R_p) / R_p$ と表すことができる。

【0007】磁気記録媒体における磁化遷移のように、2つの強磁性層の相対的な磁化方向の配置、すなわち角度は、外部磁場に影響されて変化する。この相対的な磁化方向の角度変化は、MTJ素子の電気抵抗にも影響するため、出力電圧が変化する。したがって、電気抵抗の変化、すなわち、相対的な磁化方向の角度変化に基づく出力電圧の変化を検出することにより、外部磁場の変化を検出することが可能となる。このようにして、MTJ

$$V_{rms} = (2 \cdot e \cdot I \cdot \Delta f)^{0.5} \cdot R \quad \dots (1)$$

【0012】十分に高いS/N比を得るには、接合抵抗値Rを低減する必要がある。この接合抵抗Rは、(2)式に示したように、トンネルバリア層の厚みdと、トンネルバリア層の障壁高さ（エネルギーギャップ） Φ の平方根に対して指数関数的に変化することがわかっている。

$$R \propto \exp(d \cdot \Phi^{1/2}) \quad \dots (2)$$

【0014】(2)式の示すように、厚みdを薄くすることによって、接合抵抗値Rを低減することは可能である。しかしながら、トンネルバリア層の厚みが減少すると、新たな問題が生じたり、その影響が増える可能性が

素子は、磁気記録媒体に記録された情報の再生を行うことができるようになっている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】1995年以前に報告されたMTJ素子は、TMR効果の低いものしかなく、室温下におけるTMR比は約1～2%程度であった。しかし、1995年に、室温下で初めて10%以上の高TMR比を示すMTJ素子が発見されてから、MTJ素子を超高密度記録媒体の再生に適用できるという期待が高まった。これに関しては、Mooderaらによる「室温下で大きな磁気抵抗をもつ強磁性薄膜トンネル接合」(‘Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film tunnel Junctions’, Physics. Review Letters, 74, 327, 1995)によって報告された。

【0009】しかしながら、室温下で十分な高TMR比を示す、実用に適したMTJ素子を作ることはいまだに困難であった。再生ヘッドへの適用を阻む主な要因は、従来のMTJ素子では接合抵抗値が大きく、信号対雑音（Signal to Noise, S/N）比が低下するという点である。面記録密度を高めるためには、MTJ素子における接合面積の縮小は避けられず、必然的に、大きな接合抵抗値という要因は重大な問題となる。一方で、柘植と三塚による「Magnetic Tunnel Junctions With In Situ Naturally-Oxidized Tunnel Barrier（自然酸化法によるトンネルバリアを有する磁気トンネル接合）」(Appl. Phys. Lett. 71, 3296 (1997))では、抵抗接合値が低いとTMR比は小さくなってしまいう現象が報告されている。

【0010】MTJ素子で生じる問題として、ショットノイズ（電子がトンネルバリア層を通過する際に生じるノイズ）というものがあり、これはS/N比の低下につながる。ショットノイズは、接合抵抗値Rと、センス電流Iの平方根とに比例する。詳しくは、下記の(1)式に示す。ここで、ショットノイズを V_{rms} 、周波数帯域を Δf とする。なお、(1)式中、eは電気素量であり約 1.6×10^{-19} C（クーロン）である。

【0011】

ある。例えば、トンネルバリア層の厚みが薄すぎる場合、ピンホールが発生してしまう。このピンホールは、トンネルバリア層にリーク電流を発生させ、接合抵抗値およびS/N比を減少させるという問題を引き起こす。

【0015】さらに、従来のMTJ素子には、トンネルバリア層の厚みdが不均一であるという問題も存在する。酸化後のトンネルバリア層の上面である酸化物表面では、底面よりも酸素が多く分布している。このため、バイアス電圧を印加すると電気特性（例えば出力電圧）が非対称性（アシンメトリ）を示す。このような非対称性は、トンネルバリア層の、厚みdと直交する方向の障壁高さ（エネルギーギャップ） Φ を変化させることにな

る。

【0016】MTJ素子に関連した問題として、静電気放電(Electro Static Discharge, ESD)が挙げられる。MTJ素子には放電破壊電圧があって、それは通常約150ボルト(V)である。MTJ素子が非対称を示す電気特性を持っている場合、一方のバイアス方向の放電破壊電圧は他方のバイアス方向よりも低くなる。従って、ESDにより、MTJ素子の放電破壊電圧が非対称性がない場合よりも低くなるため、MTJ素子の破壊につながる。

【0017】MTJ素子に関連する他の問題として、絶縁破壊の時間依存性(Time Dependence of Dielectric Breakdown, TDDb)が挙げられる。好ましくないことに、時間の経過とともに、トンネルバリア層(すなわち誘電体)の抵抗は減少してしまう。この場合、トンネルバリア層がより均質であればあるほど、すなわち、トンネルバリア層の電気特性の対称性がより優れていればいるほど、トンネルバリア層は経時的により安定することになる。

【0018】さらに、MTJ素子に関連する別の問題として、MTJ素子の大量生産時に十分な良品率が確保されるかどうかという問題がある。通常、1つのウェーハ上に多数のMTJ素子が形成される。トンネルバリア層の幅、厚みあるいは障壁高さがウェーハを横切る方向に一定していないと、生産されたMTJ素子の多くは出力電圧や接合抵抗のような性能特性が不十分となり、品質管理基準を満たさない。したがって、MTJ素子の良品率、つまり、全生産量に対する製品の比率を向上させるためには、トンネルバリア層が均質であり、その電気特性が対称性を有することが必要である。

【0019】本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、低い接合抵抗値を示すとともに、高いトンネル磁気抵抗変化率を示し、室温下において高密度記録媒体の再生に適用可能な磁気トンネル接合素子およびその製造方法ならびに磁気トンネル接合型ヘッドおよびその製造方法を提供することにある。

【0020】本発明の第2の目的は、対称性に優れる電気特性を有するトンネルバリア層を備えた磁気トンネル接合素子およびその製造方法ならびに磁気トンネル接合型ヘッドおよびその製造方法を提供することである。

【0021】本発明の第3の目的は、ESDおよびTDDbに優れている磁気トンネル接合素子およびその製造方法ならびに磁気トンネル接合型ヘッドおよびその製造方法を提供することである。

【0022】さらに本発明の第4の目的は、大量生産において高い良品率を維持することができる均質なトンネルバリア層を有する磁気トンネル接合素子およびその製造方法ならびに磁気トンネル接合型ヘッドおよびその製造方法を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】本発明の磁気トンネル接合素子は、印加された磁場を検出するための磁気トンネル接合素子であって、第1の強磁性層と、第2の強磁性層と、これら第1および第2の強磁性層に挟まれ、これら2つの層と接しているトンネルバリア層とを備え、このトンネルバリア層は酸化処理が施された第1のバリア層と、第2のバリア層とを含むようにしたものである。

【0024】本発明の磁気トンネル接合素子では、トンネルバリア層は酸化処理を施された第1のバリア層と、第2のバリア層とを含んでいるので、厚み方向により均一な絶縁性を有するトンネルバリア層を形成することができる。

【0025】本発明の磁気トンネル接合素子では、第2のバリア層が酸化処理を施されていることが好ましい。

【0026】本発明の磁気トンネル接合素子では、第1のバリア層は、第2のバリア層の厚み以上の厚みを有していることが望ましい。これによって、より均一な絶縁性を有するトンネルバリア層を形成することができる。

【0027】さらに、本発明の磁気トンネル接合素子では、さらに、第2のバリア層上に少なくとも1層の他のバリア層を備えていることが好ましい。

【0028】本発明の磁気トンネル接合素子では、第1のバリア層の厚みは、他のバリア層のいずれよりも厚いか、または同等であることが望ましい。

【0029】本発明の磁気トンネル接合素子では、第1の強磁性層が、外部磁場により磁化方向が自由に変化する強磁性フリー層であることが望ましい。

【0030】本発明の磁気トンネル接合素子では、第1のバリア層の厚みは、0.6nm以下であることが望ましい。

【0031】本発明の磁気トンネル接合素子では、第1および第2のバリア層のうち少なくとも一方が、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タンタル(Ta)、ニオブ(Nb)、銅(Cu)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ボロン(B)、炭素(C)、アルミニウム(Al)、タングステン(W)、シリコン(Si)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、ジルコニウム(Zr)およびガリウム(Ga)からなる群のうち少なくとも1種を含むものであることが望ましい。

【0032】本発明の磁気トンネル接合素子では、第1および第2のバリア層のうち少なくとも一方が、アルミニウム(Al)、タンタル(Ta)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)、ハフニウム(Hf)、マグネシウム(Mg)、シリコン(Si)、ジルコニウム(Zr)およびガリウム(Ga)からなる群のうち少なくとも1種を含むものであることが望ましい。

【0033】本発明の磁気トンネル接合素子では、第2のバリア層はアニール処理されたものであってもよい。

【0034】本発明の磁気トンネル接合素子では、第2

のバリア層の厚みは、0.4 nm以下であることが望ましい。

【0035】本発明の磁気トンネル接合素子では、トンネルバリア層の厚みは、1.5 nm以下であることが望ましい。

【0036】本発明の磁気トンネル接合素子では、0から500 mVの範囲のバイアス電圧を印加した場合において、正のバイアス電圧と負のバイアス電圧とのトンネルバリア層の抵抗差 $[abs(R^+ - R^-) / (R^+ + R^-)]$ が3%未満であることが望ましい。

【0037】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法は、印加された磁場を検出するための磁気トンネル接合素子を製造する方法であって、第1の強磁性部分を形成する工程と、この第1の強磁性部分の上にトンネルバリア部分と第2の強磁性部分とを順に形成する工程とを含み、トンネルバリア部分の形成工程は、第1の強磁性部分上に第1のバリア部分を形成し、酸化処理する工程と、この第1のバリア部分上に第2のバリア部分を形成する工程とを含むようにしたものである。

【0038】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、第1のバリア部分を形成し、酸化処理する工程と、この第1のバリア部分上に第2のバリア部分を形成する工程とを含むようにしたので、厚み方向により均一な絶縁性を有するトンネルバリア部分を形成することができる。

【0039】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、酸化処理後の第1のバリア部分上に第2のバリア部分を形成した後、酸化処理する工程を含むようにしてもよい。この場合、さらに厚み方向により均一な絶縁性を有するトンネルバリア部分を形成することができる。

【0040】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、トンネルバリア部分形成工程において、第2のバリア部分を形成した後、さらに、第2のバリア部分上に少なくとも1層の他のバリア部分を形成する工程を含むようにしてもよい。

【0041】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、第1のバリア部分は、第2のバリア部分の厚み以上の厚みを有することが望ましい。

【0042】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、第1のバリア部分は、第2のバリア部分および他のバリア部分のいずれよりも厚いか、または同等であることが望ましい。

【0043】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、第1の強磁性部分は強磁性フリー部分であってもよい。

【0044】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、第1のバリア部分の厚みは、0.6 nm以下であることが望ましい。

【0045】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、第1および第2のバリア部分のうち少なくとも一

方が、クロム (Cr)、モリブデン (Mo)、タンタル (Ta)、ニオブ (Nb)、銅 (Cu)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ボロン (B)、炭素 (C)、アルミニウム (Al)、タングステン (W)、シリコン (Si)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、ルテニウム (Ru)、レニウム (Re)、ジルコニウム (Zr) およびガリウム (Ga) からなる群のうち少なくとも1種を含んでいることが望ましい。

【0046】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、第1および第2のバリア部分のうち少なくとも一方が、アルミニウム (Al)、タンタル (Ta)、ニッケル (Ni)、チタン (Ti)、ハフニウム (Hf)、マグネシウム (Mg)、シリコン (Si)、ジルコニウム (Zr) およびガリウム (Ga) からなる群のうち少なくとも1種を含んでいることが望ましい。

【0047】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、第2のバリア部分の厚みが、0.4 nm以下であることが望ましい。

【0048】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、他のバリア部分の最上層の厚みが、0.4 nm以下であることが望ましい。

【0049】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、トンネルバリア部分の厚みは、1.5 nm以下であることが望ましい。

【0050】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、第2の強磁性部分を形成した後、前記トンネルバリア部分を加熱する工程を含んでいることが望ましい。

【0051】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、加熱工程は、300℃未満で加熱処理することが望ましい。

【0052】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、第1および第2の強磁性部分は、コバルト (Co)、鉄 (Fe) およびニッケル (Ni) からなる群のうち少なくとも1種を含んでいることが望ましい。

【0053】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、さらに、第1および第2の強磁性部分のいずれか一方に隣接するように反強磁性部分を形成する工程を含んでいることが望ましい。

【0054】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、第1および第2の強磁性部分のうち少なくとも一方を形成する工程において、第1の強磁性層と、非磁性金属層と、第2の強磁性層とを順に形成する工程を含んでいることが望ましい。

【0055】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、第1および第2の強磁性部分のうち少なくとも一方を形成する工程において、第1および第2の強磁性層と、それらの間に挟まれる非磁性金属層とを形成する工程を含み、この工程は、コバルト (Co)、コバルト (Co) 合金およびニッケル鉄 (NiFe) 合金を含む材料を用い、トンネルバリア層に隣接するように強磁性

層を形成するステップと、ニッケル鉄 (NiFe) 合金もしくは、ニッケル鉄合金にクロム (Cr)、タンタル (Ta)、モリブデン (Mo)、ニオブ (Nb) およびジルコニウム (Zr) からなる群のうち少なくとも1種を添加してなる合金を用いて他の強磁性層を形成するステップとを含んでいることが望ましい。

【0056】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、タンタル (Ta)、クロム (Cr)、チタン (Ti)、ニッケルクロム (NiCr) 合金およびニッケルクロム鉄 (NiFeCr) 合金からなる群のうち少なくとも1種を有するシード層を形成する工程を含んでいることが望ましい。

【0057】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、銅 (Cu)、アルミニウム (Al) およびニッケル鉄 (NiFe) 合金からなる群のうち少なくとも1種を含む第1および第2の電気リード層を形成する工程を含んでいることが望ましい。

【0058】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、トンネルバリア部分を、バイアス電圧が0から500mVの範囲の場合に、正のバイアス電圧と負のバイアス電圧との抵抗差 $[abs(R^+ - R^-) / (R^+ + R^-)]$ が3%未満となるように形成することが望ましい。

【0059】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法は、第1の強磁性部分を形成する工程と、この第1の強磁性部分上に、トンネルバリア部分および第2の強磁性部分をこの順に形成する工程とを含み、トンネルバリア部分の形成工程は、第1の強磁性部分上に0.6nm以下の厚みを有する第1のバリア部分を形成し、酸化処理する工程と、この第1のバリア部分上に0.4nm以下の厚みを有する第2のバリア部分を形成する工程とを含むようにしたものである。

【0060】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、第1のバリア部分を形成し、酸化処理する工程と、この第1のバリア部分上に第2のバリア部分を形成する工程とを含むようにしたので、厚み方向により均一な絶縁性を有するトンネルバリア部分を形成することができる。

【0061】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、トンネルバリア部分の形成工程は、酸化処理後の第1のバリア部分上に0.4nm以下の厚みを有する第2のバリア部分を形成し、酸化処理する工程を含んでいることが望ましい。

【0062】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、第1と第2のバリア部分のうち少なくとも一方が、アルミニウム (Al)、タンタル (Ta)、ニッケル (Ni)、チタン (Ti)、ハフニウム (Hf)、マグネシウム (Mg)、シリコン (Si)、ジルコニウム (Zr) およびガリウム (Ga) からなる群のうち少なくとも1種を含んでいることが望ましい。

【0063】本発明の磁気トンネル接合素子の製造方法では、第2の強磁性部分を形成した後、300℃未満の温度で5時間以内の加熱処理をする工程を含んでいることが望ましい。

【0064】本発明の磁気トンネル接合型ヘッドは、磁気トンネル接合素子を用いて磁気記録媒体に磁気的に記録されたデータを検出する磁気トンネル接合型ヘッドであって、第1の強磁性層と、トンネルバリア層と、第2の強磁性層とが順に積層された構造を有し、トンネルバリア層は、酸化処理を施された第1のバリア層と、第2のバリア層とを含むようにしたものである。

【0065】本発明の磁気トンネル接合型ヘッドでは、トンネルバリア層は酸化処理を施された第1のバリア層と、第2のバリア層とを含んでいるので、厚み方向により均一な絶縁性を有するトンネルバリア層を形成することができる。

【0066】本発明の磁気トンネル接合型ヘッドの製造方法は、磁気トンネル接合素子を用いて磁気記録媒体に磁気的に記録されたデータを検出する磁気トンネル接合型ヘッドを製造する方法であって、第1の強磁性部分を形成する工程と、第1の強磁性部分上にトンネルバリア部分および第2の強磁性部分をこの順に形成する工程とを含み、トンネルバリア部分の形成工程は、第1の強磁性部分上に第1のバリア部分を形成し、酸化処理する工程と、酸化処理後の第1のバリア部分上に第2のバリア部分を形成する工程とを含むようにしたものである。

【0067】本発明の磁気トンネル接合型ヘッドの製造方法は、磁気トンネル接合素子を用いて磁気記録媒体に磁気的に記録されたデータを検出する磁気トンネル接合型ヘッドを製造する方法であって、第1の強磁性部分を形成する工程と、この第1の強磁性部分上にトンネルバリア部分および第2の強磁性部分をこの順に形成する工程とを含み、トンネルバリア部分の形成工程は、第1の強磁性部分上に0.6nm以下の厚みを有する第1のバリア部分を形成し、酸化処理する工程と、酸化処理後の第1のバリア部分上に0.4nm以下の厚みを有する第2のバリア部分を形成する工程とを含むようにしたものである。

【0068】本発明の磁気トンネル接合型ヘッドの製造方法では、トンネルバリア部分形成工程において、第1のバリア部分を形成し、酸化処理する工程と、酸化処理後の第1のバリア部分上に第2のバリア部分を形成する工程とを含むようにしたので、厚み方向により均一な絶縁性を有するトンネルバリア層を形成することができる。

【0069】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、本発明の実施の形態について説明する。

【0070】【第1の実施の形態】

<MTJ素子およびMTJヘッドの構成>まず、図1お

よび図2を参照して、本発明の実施の形態に係る磁気トンネル接合(MTJ)素子およびこのMTJ素子を含む磁気トンネル接合型(MTJ)ヘッドの構成について、併せて説明する。

【0071】図1は、本実施の形態に係るMTJ素子70を含むMTJヘッド1の平面図である。図2は、図1のMTJ素子70を含むMTJヘッド1の部分断面図である。

【0072】MTJヘッド1は、基板9の上に、下部電気リード層10、MTJ素子70および絶縁層50、ならびに上部電気リード層60が順に積層された構造を有している。ここで、MTJ素子70は絶縁層50に埋設され、TMR素子70の下部表面は下部電気リード層10に接し、一方、上部表面は上部電気リード層60に接している。下部電気リード層10および上部電気リード層60は、MTJ素子70に対して、積層面に垂直な方向にセンス電流を流す電流経路としての機能を果たす。絶縁層50は、下部電気リード層10と上部電気リード層60とを電氣的に絶縁するためのものである。

【0073】本実施の形態によるMTJ素子70は、トンネル磁気抵抗効果を発揮し、図示しない磁気記録媒体に書き込みされた情報を読み取るためのものであり、図2に示したような積層構造を有する。下部電気リード層10に接して、下部電極積層体20が形成され、その上に、トンネルバリア層30、上部電極積層体40とが順に積層されている。トンネルバリア層30を挟んで隣合う下部電極積層体20および上部電極積層体40は、共に強磁性層を含んでいる。図2に示したように、下部電気リード10の上部表面上に形成された下部電極積層体20は、シード層22と、シード層22上に形成される強磁性フリー層24とを含んでいる。シード層22は非磁性層であり、強磁性フリー層24の磁気特性と結晶性とを向上させるものである。

【0074】上部電極積層体40は、強磁性ピン層42、反強磁性層(交換結合層とも呼ばれる)44および保護層46が順に形成された構造を有している。強磁性ピン層42は、固定層とも呼ばれる。これは、MTJ素子に対してある方向の外部磁場が印加されても、強磁性ピン層42における磁気モーメントの回転は反強磁性層44によって妨げられ、磁化方向が固定されているからである。一方、強磁性フリー層24の磁気モーメントは固定されず、したがって、所定の範囲で磁場が印加された状態でも、磁気モーメントは自由に回転できる。ここで、強磁性ピン層42の磁化方向43は外部磁場に対して平行に合わせるのが好ましい。強磁性フリー層24の磁化方向23は、外部磁場のない状態で、強磁性ピン層42の磁化方向43に対して垂直に位置するのが好ましい。

【0075】センス電流は、上部電気リード層60から下部電気リード層10へ向かって流れる。したがって、

保護層46、反強磁性層44、強磁性ピン層42、トンネルバリア層30、強磁性フリー層24、シード層22および下部電気リード層10の順に、積層面に対して垂直に通過する。トンネルバリア層30を流れるトンネル電流の量は、トンネルバリア層30に隔てられて隣接している2つの強磁性層の磁化方向、すなわち、強磁性フリー層24の磁化方向23と強磁性ピン層42の磁化方向43との相対的な方向に依存する。このように、MTJ素子には、トップ電気リード60から下部電気リード層10へと電流経路が形成されている。

【0076】磁気記録媒体からの磁場によって、磁化方向23は、磁化方向43に平行あるいは反平行になるように回転する。これによって、2つの強磁性層、すなわち、強磁性フリー層24および強磁性ピン層42の磁気モーメントの相対的配向が変わり、さらにトンネル電流の量も変わる。よって、MTJ素子70の接合抵抗値が変化し、この抵抗変化は、例えば、磁気ディスク駆動装置(図示せず)によって出力電圧変化として検出され、再生データに変換される。

【0077】図3は、図2に示した第1の実施の形態におけるMTJ素子の変形例を示すMTJヘッド1'の断面図である。このMTJ素子はトンネルバリア層30'より下に強磁性ピン層42'を備えたものである。図1に示した第1の実施の形態の構成部分と、実質的に同一である構成要素には、同一符号に「'」をつけて表示した。図2に示した第1の実施の形態の構成要素に加え、テンプレート層25がシード層22'と反強磁性層(ピン止め層)44'との間に形成されているのが特徴である。強磁性フリー層24'は本発明の「第2の強磁性層」の一具体例であり、強磁性ピン層42'は本発明の「第1の強磁性層」の一具体例である。

【0078】<MTJヘッドの製造方法>次に、上記した磁気トンネル接合型(MTJ)ヘッドの製造方法について説明する。なお、本実施の形態に係る磁気トンネル接合(MTJ)素子の製造方法についても併せて説明する。

【0079】図1、図2および図4を参照して、MTJヘッド1およびMTJ素子70の製造方法を説明する。図4は、MTJ70の各層を拡大して示した断面図である。

【0080】まず、基体9の上に、スパッタリング等により、アルミナ等からなる絶縁層(図示せず)を形成したのち、この絶縁層の上に、複数の導電性非磁性材料を積層した構造、例えば、タンタル(Ta)、銅(Cu)、タンタルを順に積層した構造からなる下部電気リード層10を形成する。次に、下部電気リード層10上の一部にTMR素子70を形成すると共に、そのTMR素子70の周囲領域を埋め込むようにして、下部電気リード層10上にアルミナ(Al_2O_3)等の絶縁層50を形成する。こののち、TMR素子70および絶縁層50

0を覆うように、スパッタリング等により、例えば、タンタル、銅、タンタルを順に積層した構造からなる上部電気リード層60を形成する。

【0081】以上により、トンネル磁気抵抗効果を利用するTMR素子70と、TMR素子70に対して、積層面に垂直な方向にセンス電流を流すための電流経路（下部電気リード層10および上部電気リード層60）とを備えた磁気記録媒体再生用のMTJヘッドの形成が完了する。

【0082】ここで、TMR素子70は、例えば、次のようにして形成される。図2に示したように、下部電極リード層10上に、スパッタリング等によりシード層22を形成する。シード層22は、タンタル、クロム（Cr）、チタン（Ti）、ニッケルクロム（NiCr）合金およびニッケルクロム鉄（NiCrFe）合金からなる群より選択される材料によって形成されるのが好ましい。シード層22上に、例えば、スパッタリング等により、強磁性層からなる強磁性フリー層24を形成する。この場合、強磁性フリー層24は、例えばコバルト（Co）、コバルト合金およびニッケル鉄（NiFe）合金等のスピン分極性の高い材料を含む第1の強磁性膜と、ニッケル鉄（NiFe）合金や、NiFeX合金（X＝クロム（Cr）、タンタル（Ta）、モリブデン（Mo）、ニオブ（Nb）、ジルコニウム（Zr））等の低磁化、低保磁力である材料を含む第2の強磁性膜とを有する構造であることが望ましい。このようにして、下部電極リード層10上に、下部電極積層体20を形成する。

【0083】続いて、下部電極積層体20の上に、金属層等をスパッタリング等で形成し、これを例えば、自然酸化法（いわゆる、*in situ*法）によって金属層を酸化処理することにより、トンネルバリア層30を形成する。トンネルバリア層30の製造方法については、後に詳述する。

【0084】トンネルバリア層30を形成した後、CoFe合金等の磁性層、ルテニウム（Ru）等の非磁性層およびCoFe合金等の磁性層を順に積層し、強磁性ピン層42を形成する。なお、強磁性ピン層42は、2つの強磁性層が、ルテニウムの他、レニウム（Re）、ロジウム（Rh）、銅およびクロム等からなる群より選択される非磁性金属層を挟んで反強磁性結合している構造を備えたものであることが望ましい。次いで、やはり、スパッタリング等により、白金マンガン（PtMn）合金等からなる反強磁性層44を形成する。強磁性ピン層42と反強磁性層44との界面において交換結合が生じ、強磁性ピン層42における磁化の向きが固定される。最後に、反強磁性層44上に、タンタルからなる保護層46を形成する。こうして、TMR素子70の形成が完了する。なお、強磁性フリー層24は、本発明の「第1の強磁性層」の一具体例であり、強磁性ピ

ン層42は本発明の「第2の強磁性層」の一具体例である。

【0085】第1の実施の形態における変形例であるおよびMTJ素子70'の製造方法について、図3および図5を参照して以下に説明する。図5は、MTJ70'の各層を拡大して示した断面図である。ここでは、MTJ素子70'の構成要素のうち、MTJ素子70と同一の名称を有するものについては、具体的製法、名称について適宜省略する。なお、MTJ素子70'以外の構成要素についてのMTJヘッド1'製造方法は、MTJヘッド1の製造方法と実質的に同様なので省略する。

【0086】MTJ素子70'は、例えば、次のようにして形成される。図3に示したように、下部電極リード層10上に、スパッタリング等によりシード層22'を形成する。シード層22'上に、例えばスパッタリング等によりタンタル、クロム、チタン、NiCr合金あるいはNiCrFe合金等からなるテンプレート層25を形成する。さらに、反強磁性層44'および強磁性ピン層42'を順に形成することで、シード層22'、テンプレート層25、反強磁性層44'および強磁性ピン層42'が順に積層された下部電極積層体20'が形成される。続いて、下部電極積層体20'の上に、トンネルバリア層30'を形成する。トンネルバリア層30'を形成した後、強磁性フリー層24'および保護層46'を形成することで上部電極積層体40'を形成する。こうして、MTJ素子70'完成する。

【0087】＜トンネルバリア層の酸化法と評価＞MTJ素子70のTMR比を向上させ、かつ、S/N比をも改善するためには、シード層22を使用し、下部電極積層体20の表面粗さを低減する方法が特に好ましい。また、トンネルバリア層30は、アルミニウム膜あるいは他の材料で形成された膜を低温下で積層し、プラズマによって酸化処理することによって形成できる。このようなMTJ素子70の接合抵抗値は、その断面積が $200 \times 300 \mu\text{m}^2$ の場合、数百 Ω から数10キロ Ω の範囲になる。

【0088】MTJ素子70のS/N比を改善するためには、トンネルバリア層30の厚みを減らして、接合抵抗値を下げる方法も考えられる。このとき、トンネルバリア層30は、アルミニウム膜を酸化処理することによって形成される。あるいは、アルミニウム膜の代わりに、クロム、モリブデン、タンタル、ニオブ、銅、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ボロン（B）、炭素（C）、アルミニウム、タングステン（W）、シリコン（Si）、チタン、バナジウム（V）、ルテニウム、レニウム、ジルコニウムおよびガリウム（Ga）からなる群のうち少なくとも1つを含む金属層や非金属層を酸化処理したものをトンネルバリア層30に適用することも可能である。

【0089】図6は、従来の単一酸化法によって形成さ

れた単層のトンネルバリア層130を含むMTJ素子170の部分断面図である。強磁性フリー層124の上にバリア130が積層され、さらに強磁性ピンド層142が積層されている。図6に示すように、単一酸化法によって得られたトンネルバリア層130は、しばしば、その厚みが積層面の場所によって大きく異なり、かなり不均一である。さらに、厚み方向における酸素の分布度が大きく異なる。このように不均一なトンネルバリア層130を有するMTJ素子170では、センス電流とバイアス電圧との関係等の電気特性における非対称性（アシンメトリ）が顕著になる。

【0090】これに対し、本発明の第1の実施の形態では、図7に示したように、複数の金属層あるいは非金属層を連続的に積層し、酸化することで、MTJ素子70のトンネルバリア層30を形成する。この方法によって、トンネルバリア層30の平坦度、すなわち、厚みの均一性が向上し、単一酸化法によるトンネルバリア層130よりも厚みの均一性の高いトンネルバリア層30を形成することができる。平坦度が改善されると、ピンホールの原因となる局部的に薄い厚み箇所が減ると共に、有効なトンネルバリア層の厚みが増えることになる。したがってTMR比および接合抵抗値が増加する。すなわち、ピンホール発生危険性が減ったので、トンネルバリア層30の厚みの平均値を下げることができ、よって、従来のTMR比を維持したまま、接合抵抗値を低減できる（S/N比を向上させることができる）。

【0091】以下、本発明の第1の実施の形態に係るトンネルバリア層30を含むMTJ70の形成方法について、図7を参照して詳細に説明する。

【0092】第1の実施の形態である複合の酸化法を「酸化法I」と称することにする。図7は、酸化法Iによって形成されたトンネルバリア層30を含むMTJ素子70の略図である。トンネルバリア層30は、強磁性フリー層24の上に第1のバリア層32を形成したのち酸化処理し、さらに第2のバリア層34を酸化処理後の第1のバリア層32の上に積層したのち酸化処理することによって得られる。酸化法Iは2段階酸化法とも呼ぶことができるように、この酸化法Iでは、例えば、アルミニウム層を強磁性フリー層24の上に形成したのち酸化処理し、酸化アルミニウム（AlOx）からなる第1のバリア層32を形成する。その後、例えば、やはりアルミニウム層を酸化処理後の第1のバリア層32の上に形成し、これも酸化することにより、第2のバリア層34を形成する。この場合、2つの酸化層、すなわち、第1および第2のバリア層32、34は、は1つの均質なAlOx層、すなわちトンネルバリア層30を形成する。その後、強磁性ピンド層42がAlOx層からなるトンネルバリア層30の上に形成される。当然、第1および第2のバリア層32、34は、上記のアルミニウム層の代わりに他の金属や非金属層を酸化処理することに

よって形成されてもよい。例えば、トンネルバリア層30は、クロム、モリブデン、タンタル、ニオブ、銅、白金、パラジウム、ポロン、炭素、タングステン、シリコン、チタン、バナジウム、ルテニウム、レニウム、ジルコニウムおよびガリウムからなる群のうち少なくとも1種を含んでもよい。但し、トンネルバリア層30は、アルミニウム、タンタル、ニッケル、チタン、ハフニウム（Hf）、マグネシウム（Mg）、シリコン、ジルコニウムおよびガリウムのうち少なくとも1種を含むことがより好ましい。

【0093】2段階酸化法である酸化法Iは、さらに、次の2つのパターンに分けることができる。すなわち、第1のバリア層32の厚み t_1 が、第2のバリア層34の厚み t_2 以下であるパターン（酸化法I-1と呼ぶ）と、第1のバリア層32の厚み t_1 が、第2のバリア層34の厚み t_2 よりも厚いパターン（酸化法I-2と呼ぶ）との2つである。

【0094】酸化法I-2（ $t_1 > t_2$ ）の一例として、全体の厚み t_0 が0.5nmである多層のトンネルバリア層30を形成する場合について説明する。最初に、0.3nmの厚みのアルミニウム膜（ $t_1 = 0.3$ nmの酸化処理前の第1のバリア層32）を例えば、スパッタリングによりチャンバ内で第1の強磁性フリー層24上に積層する。チャンバ内をポンプで排気し、その後、アルミニウム膜（酸化処理前の第1のバリア層32）を、純粋な酸素あるいは酸素プラズマに晒すことで第1のAlOx膜（第1のバリア層32）を形成する。続いて、厚みが0.2nmの第2のアルミニウム膜（ $t_2 = 0.2$ nmの酸化処理前の第2のバリア層34）を第1のAlOx膜の上に積層する。チャンバ内を再びポンプで排気し、「AlOx/アルミニウム」膜を純粋な酸素あるいは酸素プラズマに晒して酸化処理する。こうすることで、「AlOx/AlOx」膜で構成される平坦度の高いトンネルバリア層30が得られる。

【0095】後に詳述するが、酸化法Iによって形成されたMTJ素子70は、TMR比を維持し、単一酸化法に比べ相対的に低い接合抵抗値を示す。酸化法Iの場合、厚み t_1 は、0.6nm以下、厚み t_2 は、厚み t_1 未満であることが望ましい。

【0096】なお、本実施の形態においては、トンネルバリア層30は強磁性フリー層24の上に積層され、強磁性ピンド層42はトンネルバリア層30の上に積層されることが好ましい。さらに、トンネルバリア層30の厚みは1.5nm以下であることが望ましい。

【0097】次に、酸化処理前の第1のバリア層32および第2のバリア層34の合計の厚み（総厚み $t_0 = t_1 + t_2$ ）が所定の値となるように、酸化法I-1によってトンネルバリア層30Aを備えたMTJ素子70Aを作製すると共に、酸化法I-2によってトンネルバリア層30Bを備えたMTJ素子70Bを作製し、両者の

特性比較をおこなった。なお、比較例として、従来の単一酸化法によるMTJ 170についても同様の評価を行った。

【0098】図8は、酸化法I-1によって形成されたMTJ素子70Aおよび酸化法I-2によって形成されたMTJ素子70Bにおける接合抵抗値Rと、総厚み t_0 との関係を示す説明図である。ここでは、酸化処理前の第1のバリア層32A、32Bおよび第2のバリア層34A、34Bとして、どちらもアルミニウム膜を用いた。比較例として、従来の単一酸化法によるトンネルバリア層130を備えたMTJ素子170についての結果も併せて示した。図8においては、縦軸が接合抵抗R(Ω)を示し、横軸がトンネルバリア層30Aを形成する酸化処理前の第1のバリア層32の厚み t_1 と、酸化処理前の第2のバリア層34の厚み t_2 との合計であるアルミニウムの総厚み t_0 (nm)を示す。なお、トンネルバリア層130では、単層のアルミニウム膜を用い、その厚みを t_0 として横軸に示す。

【0099】図8において、従来の単一酸化法によって形成されたトンネルバリア層130をもつMTJ素子170の接合抵抗Rの特性を「▲」で示した曲線で示す。同様に酸化法I-1によるものを「■」で示し、酸化法I-2によるものを「●」で示した。

【0100】図8によれば、当然のことではあるが、厚み t_0 が減少すると接合抵抗値Rも減少する。例えば、単一酸化法によって0.7nmのアルミニウムの単層を酸化処理した場合は、抵抗値は44.5 Ω であるが、0.5nmのアルミニウム単層を酸化処理した場合、抵抗値は、わずかに1.4 Ω である。この傾向はいずれの酸化法においても、確認される。但し、同一の厚み t_0 における接合抵抗値Rを比較すると、酸化法によって異なっている。いずれの厚み t_0 においても、単一酸化法が一番低い接合抵抗値Rを示し、続いて酸化法I-2、酸化法I-1の順に高い接合抵抗値Rを示すようになっている。

【0101】図9は、図8で用いたMTJ素子70A、70Bについて、TMR比の変化を調査した結果を示す。縦軸にTMR比(%)を示し、横軸には、図8同様、トンネルバリア層30A、30B形成する酸化処理前の第1のバリア層32A、34Bの厚み t_1 と、酸化処理前の第2のバリア層34A、34Bの厚み t_2 との合計であるアルミニウム膜の総厚み t_0 (nm)を示す。従来の単一酸化法によるMTJ素子170の調査結果についても併せて図示した。なお、トンネルバリア層

130では、単層のアルミニウム膜を用い、その厚みを t_0 として横軸に示す。

【0102】図9に示したように、「▲」で示した単一酸化法の場合、厚み t_0 が0.7nmから0.5nmまで減少すると、これに応じてTMR比は27%から5.4%まで減少する。これは、一度の酸化処理によって単層のトンネルバリア層130を形成するプロセス、すなわち単一酸化法では、酸化処理が施されるアルミニウム層の厚みが薄い場合、高いTMR比を維持することが困難であることを意味する。TMR比が低下すると、当然、MTJ素子あるいはMTJヘッドの出力電圧が低下し、これによりS/N比も劣化する。なお、図8および図9に用いたMTJ素子は、「タンタル(5nm)/NiFe合金(5nm)/CoFe合金(2nm)/AlOx(2層もしくは単層で、0.5~0.7nm)/CoFe合金(3nm)/PtMn合金(30nm)/タンタル」といった積層構造を有する。ここで、括弧内は各層の厚みを示す。

【0103】図8および図9に示されているように、単一酸化法によって形成したMTJ素子170は、総厚み $t_0=0.5$ nmの場合、5.4%のTMR比および1.3 Ω の接合抵抗値Rを示す。一方、「●」で示した酸化法I-2によるMTJ素子70Bは、総厚み $t_0=0.5$ nmにおいて14.7%のTMR比および9.4 Ω の接合抵抗値Rを示す。この場合、トンネルバリア層30Bは、第1のバリア層32Bとして厚み $t_1=0.3$ nmのアルミニウム膜を積層したのち酸化処理し、続いてこの上に第2のバリア層34Bとして厚み $t_2=0.2$ nmのアルミニウム膜を積層したのち酸化処理することによって形成された。したがって、酸化法I-2によってMTJ素子70Bを形成する場合、特にアルミニウム薄層を形成する場合、TMR比および接合抵抗値Rは両方とも増加する。この結果は、最初の酸化中に、つまり厚み $t_1=0.3$ nmの第1のバリア層32Bの酸化処理中に、この膜の下にある強磁性フリー層24の界面(第1のバリア層32と接する面)がわずかに酸化されるものの、従来の単一酸化法によってピンホールが生じた現象のような重大な問題とはならないことを示唆する。

【0104】表1は、上記図8および図9の結果を表にまとめたものである。

【0105】◎

【表1】

酸化法	厚み t_0	平均 $R \times A$	係数 a	$1 \times 1 \mu m^2$	
	nm	$\Omega \mu m^2$		TMR (%)	R (Ω)
酸化法 I-2	3+2	8.1	1.0051	14.7	9.4
酸化法 I-1	3+3	37.1	0.9662	25.9	41.1
酸化法 I-2	4+2	23.7	0.9869	26.7	26.9
酸化法 I-1	3+4	78.4	0.9874	25.0	83.2
酸化法 I-2	4+3	52.5	0.9844	26.3	57.9
単一酸化法	7	44.5	0.9928	27.6	45.7
単一酸化法	6	11.3	1.0056	16.9	13.3
単一酸化法	5	1.4	0.8490	5.4	1.3

【0106】表1において、左端の列の項目は酸化工程の種類を示す。2列目の項目は、単一酸化法の場合には、トンネルバリア層となる酸化処理前の単層のアルミニウム膜の厚みを示し、酸化法 I の場合は「第1のバリア層の厚み t_1 + 第2のバリア層の厚み t_2 (どちらもアルミニウム膜)」を示す。3列目の項目は平均の $R \times A$ ($\Omega \mu m^2$) を示し、4列目の項目はデータを一次関数で表される直線でフィッティングした場合の係数である。この係数 a が1.0に近いほど、質の高いトンネルバリア層が形成されていることを示す。5列目および6列目の項目は接合面積が $1 \times 1 \mu m^2$ の場合における TMR 比 (%) と接合抵抗値 R (Ω) を示す。

【0107】続いて、MTJ 素子に磁場 H を印加した際の TMR 比および接合抵抗値 R の応答特性について調査した。図10は、従来の単一酸化法により形成したトンネルバリア層130を備えた MTJ 素子170の結果を示し、一方、図11は、第1の実施の形態における酸化法 I-2 により形成したトンネルバリア層30Bを備えた MTJ 素子70B についての結果を示す。いずれのトンネルバリア層130、30Bにおいても、総厚み t_0 は0.5 nm、接合面積は $1 \times 1 \mu m^2$ である。図10、11において、縦軸は TMR 比 (%) を示し、横軸は磁場 H (Oe) を示す。

【0108】トンネルバリア層130は、厚み0.5 nmのアルミニウム膜を単独で酸化処理することにより形成した。図10に示したように、磁場 H に対して大きな変化が見られず、最大値は TMR 比が約5%、接合抵抗値 R が約1.40 (Ω) にとどまっている。一方、トンネルバリア層30Bは、第1のバリア層32Bとして厚み $t_1 = 0.3$ nmのアルミニウム膜を積層したのち酸化処理する工程と、続いて第2のバリア層34Bとして厚み $t_2 = 0.2$ nmのアルミニウム膜を積層したのち酸化処理する工程とによって形成した。図11に示したように、図10の単一酸化法よりも大きな応答性の変化が見られ、最大値は TMR 比が約15%、接合抵抗値 R が約10.7 (Ω) となった。

【0109】図12~14は、総厚み $t_0 = 0.6$ nmとした場合における各酸化法の比較を行った、TMR 比および接合抵抗値 R の磁場 H に対する応答曲線である。

図10および11と同様、トンネルバリア層の接合面積は統一して $1 \times 1 \mu m^2$ とした。縦軸が TMR 比 (%) および接合抵抗値 R (Ω) を示し、横軸が磁場 H (Oe) を示す。図12は、従来の単一酸化法によって形成された総厚み $t_0 = 0.6$ nmのアルミニウム膜のトンネルバリア層130を備えた MTJ 素子170の応答特性を示す。図13は、最初に厚み $t_1 = 0.4$ nmのアルミニウム膜(第1のバリア層32B)を酸化処理し、次に厚み $t_2 = 0.2$ nmのアルミニウム膜(第2のバリア層34B)を酸化することによって形成された(すなわち、酸化法 I-2 による)トンネルバリア層30Bを備えた MTJ 素子70Bの応答特性を示す。さらに図14は、最初に厚み $t_1 = 0.3$ nmのアルミニウム膜(第1のバリア層32A)を酸化処理し、次に厚み $t_2 = 0.3$ nmのアルミニウム膜(第2のバリア層34A)を酸化することによって形成された(すなわち、酸化法 I-1 による)トンネルバリア層30Aを備えた MTJ 素子70Aの応答特性を示す。図12~14に示した通り、酸化法によって MTJ 素子の応答特性は異なる。

【0110】さらに、図15~17は、総厚み $t_0 = 0.7$ nmの場合における各酸化法の比較を行った、TMR 比および接合抵抗値 R の磁場 H に対する応答曲線である。各トンネルバリア層の接合面積は $1 \times 1 \mu m^2$ であり、縦軸が TMR 比 (%) および接合抵抗値 R (Ω) を示し、横軸が磁場 H (Oe) を示す。図15は、単一酸化法による MTJ 素子170の応答特性を示す。図16は、酸化処理前の第1のバリア層32Bとして厚み $t_1 = 0.4$ nmのアルミニウム膜を用い、酸化処理前の第2のバリア層34Bとして厚み $t_2 = 0.3$ nmのアルミニウム膜を用いた(すなわち、酸化法 I-2 による)トンネルバリア層30Bを含む MTJ 素子70Bにおける応答特性を示す。さらに、図17は、酸化処理前の第1のバリア層32Aとして厚み $t_1 = 0.3$ nmのアルミニウム膜を用い、酸化処理前の第2のバリア層34Aとして厚み $t_2 = 0.4$ nmのアルミニウム膜を用いた(すなわち、酸化法 I-1 による)トンネルバリア層30Aを含む MTJ 素子70Aにおける応答特性を示す。図15~17に示したように、 $t_0 = 0.7$ nmとした場合においても、磁場 H に対する応答特性について酸化法に

よる差違が認められる。

【0111】上記したとおり、単一酸化法、酸化法Ⅰ-1および酸化法Ⅰ-2による差違は、磁場Hに対するTMR比および接合抵抗値Rの応答特性に現れた。例えば、図16および図17を参照すると、酸化処理前の第1のバリア層32の厚み t_1 が酸化処理前の第2のバリア層34の厚み t_2 以下の厚みを有する場合、すなわち酸化法Ⅰ-1 ($t_1 \leq t_2$) の場合、MTJ素子70は酸化法Ⅰ-2 ($t_1 > t_2$) の場合よりも大きな接合抵抗Rを示している。このことは、 AlO_x 膜(第1のバリア層32)上に形成されたアルミニウム膜(酸化処理前の第2のバリア層34)は、強磁性層上に直接形成される場合よりも結晶の成長がよく、広範囲に及ぶ微細孔のない膜を得ることができ、その結果、ピンホールが非常に少ない第2の AlO_x 膜(第2のバリア層34)が形成されることを意味する。

【0112】図18は、従来の単一酸化法による AlO_x からなるトンネルバリア層130を備えたMTJ素子170および第1の実施の形態の酸化法Ⅰによる2層構造の AlO_x からなるトンネルバリア層30を備えたMTJ素子70において、センス電流とバイアス電圧との関係を調査した結果を示す説明図である。縦軸はセンス電流(A)を示し、横軸はバイアス電圧(V)を示す。この調査では、上部電気リード60から下部電気リード10へ印加する方向を正バイアスとし、説明図においては「■」もしくは「●」によって表示した。一方、下部電気リード10から上部電気リード60へ印加する方向を負バイアスとし、説明図においては「□」もしくは「○」によって表示した。図18によれば、「■」および「□」で表示した単一酸化法によるMTJ素子170よりも、「●」および「○」で表示した酸化法ⅠによるMTJ素子70の方が、優れた応答特性が得られることがわかる。すなわち、酸化処理を複数回に分けておこなうことにより形成されたトンネルバリア層では、バイアス方向によらず、より対称なセンス電流-バイアス電圧曲線が得られるのである。

【0113】図19は、従来の単一酸化法によって形成されたトンネルバリア層130の障壁高さのプロファイルを示す略図である。図19に示したように、単一酸化法による障壁高さのプロファイルは非対称であり、上面と底面とでは障壁高さが大きく異なる。すなわち、上面の障壁高さ Φ_2 の方が、底面の障壁高さ Φ_1 よりも著しく大きい。MTJ素子170内部において、トンネルバリア層130の上面は強磁性ピンド層142と接し、底面は強磁性フリー層124に接している。障壁高さのプロファイルが非対称になる原因は、自然酸化のようなソフトな酸化方法に特に関係している。トンネルバリア層130の上面は、酸素雰囲気中に晒されると酸素ガスとより直接的に接触することになるので、トンネルバリア層上面近傍に分布する酸素原子が多くなる。これに対し底

面近傍に分布する酸素原子は少なく、十分に酸化されない。このような原因により、図19に示したように、障壁高さプロファイルの非対称性が生じる。

【0114】一方、図20は、本実施の形態の酸化法Ⅰによって形成されたトンネルバリア層30の障壁高さのプロファイルを示す略図である。図20に示したように、酸化法Ⅰによる障壁高さのプロファイルは、図18の単一酸化法によるプロファイルよりも対称性がよく、上面の障壁高さ Φ_2 と底面の障壁高さ Φ_1 との差が小さい。すなわち、第1の酸化アルミニウム膜(第1のバリア層32)を形成した後に第2の酸化アルミニウム膜(第2のバリア層34)を追加形成する方法によれば、酸化処理前の、例えば、アルミニウム膜の厚みが薄い分、加熱によるアニール処理が進行する間に酸素原子が内部拡散することができ、底面近傍まで酸化処理が進み、よって、障壁高さプロファイルの対称性が改善されるのである。

【0115】＜第1の実施の形態における効果＞以上のように、本実施の形態によれば、2段階の酸化プロセスを適用してトンネルバリア層を形成するようにしたので、一度に酸化処理する従来の方法に比べて、厚み方向により均一な絶縁性を有するトンネルバリア層30を形成することができる。よって、ピンホール発生の危険性が低減され、より薄いトンネルバリア層30を備えたMTJ素子70を提供することができる。

【0116】さらに、本実施の形態によれば、一度に酸化処理する従来の方法に比べて、厚み方向により均一な絶縁性を有するトンネルバリア層30を形成ことができるため、トンネルバリア層30の底面における障壁高さ Φ_2 と、上面における障壁高さ Φ_1 との差を小さくすることができる。すなわち、より優れた障壁高さの厚み方向対称性が得られ、このため、バイアス方向に影響されず、ほぼ同一のセンス電流-バイアス電圧曲線となるMTJ素子70を得ることが可能になる。

【0117】〔第2の実施の形態〕次に、本発明の第2の実施の形態について説明する。

【0118】上記のように、第1の実施の形態は、トンネルバリア層の形成プロセスを2段階に分け、金属膜もしくは非金属膜の成膜と酸化処理という手順を2回繰り返すようにしたものである。これに対し本実施の形態は、トンネルバリア層の形成プロセスを2段階に分ける点では同じであるが、金属膜もしくは非金属膜である第2のバリア層を酸素雰囲気中で酸化処理するのではなく、第2のバリア層上に強磁性層を成膜したのち、内部に存在する酸素原子を拡散させることによって第2のバリア層を酸化処理するようにしたものである。

【0119】以下、図21～28を参照して、本実施の形態の磁気トンネル接合素子およびその製造方法ならびに磁気トンネル接合型ヘッドおよびその製造方法を説明する。ここでは、上記実施の形態と異なる特徴部分につ

いてのみ説明することとし、その他、同一の部分については適宜説明を省略する。同様に、図21～28においても、上記第1の実施の形態（図2～20）の構成要素と実質的に同一の部分については、同一の符号を付し、適宜説明を省略する。

【0120】＜MTJ素子の構成＞図21および図22は、本実施の形態に係る酸化法IIによって形成されたMTJ部70C、70C'の概略断面図である。図21は、トンネルバリア層31の上に強磁性ピンド層42を備えたMTJ素子70Cを示し、図22は、トンネルバリア層31'の下に強磁性ピンド層42'を備えたMTJ部70C'を示したものである。図21および図22では、図4および図5と同一の構成要素には同一符号を付する。図21に示したように、MTJ素子70Cでは、シード層22、強磁性フリー層24、トンネルバリア層31、強磁性ピンド層42、反強磁性層44および保護層46が、この順に積層された構造となっている。トンネルバリア層31は、さらに2つの層に分けられ、強磁性フリー層24に接するように第1のバリア層35が形成され、その上に、第2のバリア層36が形成されている。一方、MTJ素子70Cの変形例であるMTJ素子70C'は図22に示したように、シード層22'、テンプレート層25、反強磁性層44'、強磁性ピンド層42'、トンネルバリア層31'、強磁性フリー層24'および保護層46'がこの順に積層された構造を有している。やはり、トンネルバリア層31'は2つの層から形成されており、強磁性ピンド層42'に接するように第1のバリア層37が形成され、その上に第2のバリア層38が形成されている。なお、これらMTJ素子70C、70C'を備えたMTJヘッドは、第1の実施の形態と実質的に同等のものであるので、説明を省略する。

【0121】＜MTJ素子の製造方法＞続いて、本実施の形態に係る酸化法IIによるMTJ素子70C、70C'の製造方法について、図21および図22を参照して、以下に説明する。酸化法IIでは、酸化法Iと同様、金属膜もしくは非金属膜を積層したのち、酸化処理することによって第1のバリア層35、37を得る。トンネルバリア層31が強磁性フリー層24の上に固定される構造（図21）がより好ましい。次に、金属膜あるいは非金属膜である第2のバリア層36、38を酸化処理後の第1のバリア層35、37の上に積層する。第2のバリア層36、38の厚みは、0.4nm以下、特に、0.1～0.4nmの範囲であることが好ましい。第1のバリア層35、37と第2のバリア層36、38は、アルミニウム、タンタル、ニッケル、チタン、ハフニウム、マグネシウム、シリコン、ジルコニウムおよびガリウムのうち少なくとも1つを含んでいることが好ましい。

【0122】次に、上部電極積層体40、40'が第2

のバリア層36、38の上に積層される。この上部電極積層体40、40'は、好ましくは300℃未満の温度でアニール処理され、酸素の内部拡散により、第1のバリア層35、37の上の第2のバリア層36、38が酸化される。この場合、第2のバリア層36、38は、酸素雰囲気下で加熱されないため、大部分は酸化されないままである。他の方法として、保護層46、46'の積層前に他のバリア層を積層して酸化する方法も考えられる。この場合、酸化処理前の第1のバリア層35、37は、それらの上に積層される他のバリア層の厚み以上の厚みを有している。

【0123】＜トンネルバリア層の評価＞図23は、従来の単一酸化法によるMTJ素子170および酸化法IIによるMTJ素子70Cについて、TMR比を比較した結果を示す説明図である。縦軸がTMR比を示し、上の横軸は追加された酸化処理前の第2のバリア層36の厚み t_4 を示し、さらに下の横軸は酸化処理前の第1のバリア層35の厚み t_3 と第2のバリア層36の厚み t_4 との合計を表す総厚み t_{10} を示したものである。なお、第1および第2のバリア層35、36にはアルミニウム膜を用いた。図23に示したように、従来の単一酸化法の場合、0.7nmから1nmへ総厚み t_{10} が増加すると、TMR比率は直線的な減少を示す。一方、酸化法IIの場合、総厚み t_{10} が0.8nmから0.9nmに変化する際に、TMR比が大きく減少する。

【0124】図24は、図23で評価したMTJ素子170、70Cについて、接合抵抗値と接合面積との積（以下、 $R \times A$ ）の変化を比較した結果を示したものである。縦軸が $R \times A$ （ $\Omega \mu m^2$ ）を示し、上の横軸が追加された酸化処理前の第2のバリア層36の厚み t_4 を示し、さらに下の横軸が酸化処理前の第1のバリア層35の厚み t_3 と第2のバリア層36の厚み t_4 との合計を表す総厚み t_{10} を示したものである。図24に示したように、酸化法IIによる場合、単一酸化法よりも小さな $R \times A$ を示す。単一酸化法によると、総厚み t_{10} が0.9nmから1.0nmに増えると、接合抵抗値が大きく増加する。酸化法IIでは、少なくとも総厚み t_{10} が0.7～1.0nmの範囲では、単一酸化法よりも小さな $R \times A$ が得られる。したがって、総厚み t_{10} が同じ場合、非常に薄い第2のバリア層36を挿入して形成されたMTJ素子70Cは、単一酸化法によるMTJ素子170と同程度のTMR比を示し、かつ、それよりも小さい $R \times A$ を示す。

【0125】図24に示したように、 $R \times A$ の増加は、第2のバリア層36が酸化されていることを意味する。しかし、この内部拡散による酸化法IIは従来の単一酸化法に比べて非常に緩やか酸化であるが、酸素含有量が制限されているので、酸化法IIで形成されるトンネルバリア層31の $R \times A$ は単一酸化法よりも小さくなる。内部拡散による酸化法IIにおける上記特徴は、トンネ

ルバリア層31と強磁性層との境界面に、例えば、アルミニウム等の金属原子が残ることに関係し、第1のバリア層35上に挿入された第2のバリア層36のTMR比の大幅な減少につながる。

【0126】図25は、250℃で5時間アニール処理した後、酸化法IIによって形成されたトンネルバリア層31を備えるMTJ素子70Cにおけるセンス電流－バイアス電圧曲線を示す説明図である。縦軸はセンス電流(mA)を示し、横軸はバイアス電圧(V)を示す。ここでは、厚みt3を0.7nmに固定し、厚みt4を0.0nmから0.4nmまで0.1nmずつ変化させた。図25に示したように、厚みt4を厚くすることで、トンネルバリア層31の対称性が改善されていることがわかる。つまり、第2のアルミニウム膜(酸化処理前の第2のバリア層36)の厚みt4が0から増えるに伴い、バイアス方向による差が小さくなっている。ここで厚みt4が0というのは第2のバリア層36が存在しないという意味である。アニール処理は、300℃以上、5時間以下で行われることが好ましい。

【0127】図26は、従来の単一酸化法によって形成されたトンネルバリア層130の障壁高さのプロファイルを示す略図である。一方、図27は、本実施の形態による酸化法IIによって形成されるトンネルバリア層31の障壁高さのプロファイルを示す略図である。図26に示したように、単一酸化法のプロファイルは非対称であり、上面の障壁高さΦ2の方が、底面の障壁高さΦ1とよりも著しく大きくなっている。一方、図27に示したように、酸化法IIのプロファイルは単一酸化法のプロファイルよりも、上面の障壁高さΦ2と底面の障壁高さΦ1との差が小さい。この結果は、第1の実施の形態同様、トンネルバリア層31中における酸素の内部拡散の効果によるものであり、センス電流－バイアス電圧曲線の対称性改善と一致するものである。

【0128】図28は、単一酸化法、酸化法Iおよび酸化法IIによって形成されたトンネルバリア層について、バイアス電圧に対する抵抗差 $[abs(R^+ - R^-) / (R^+ + R^-)]$ の変化を示す説明図である。ここで、 R^+ はバイアス電圧に対するトンネルバリア層の接合抵抗値を示し、 R^- は正反対の方向のバイアス電圧に対するトンネルバリア層の接合抵抗値を示すものである。縦軸は抵抗差(%)を示し、横軸はバイアス電圧(V)を示す。「■」の表示は従来の単一酸化法によるトンネルバリア層130の結果を示す。「◇、○、□、●」の表示は酸化法IIによって異なる厚みの第2のアルミニウム膜(酸化処理前の第2のバリア層36)を追加したトンネルバリア層31の結果を示す。「△」は酸化法Iによって形成されたトンネルバリア層30についての結果である。図28に示したように、酸化法IおよびIIの場合、単一酸化法に比べバイアス電圧に対する抵抗差が著しく低くなっている。このことは、酸化法I

およびIIによって形成されたMTJ素子70、70Cにおけるトンネルバリア層30、31の障壁高さのプロファイル対称性が改善されたことを示す。この場合、トンネルバリア層は、0～500mVのバイアス電圧範囲で、正負のバイアス電圧の抵抗差 $[abs(R^+ - R^-) / (R^+ + R^-)]$ が3%未満であるように形成されることが好ましい。

【0129】<第2の実施の形態における効果>以上のように、本実施の形態によれば、トンネルバリア層の形成プロセスを2段階に分け、第1のバリア層35、37に含まれる酸素を拡散させることにより第2のバリア層36、38の酸化処理を行うようにしたので、第1の実施の形態に比べ、トンネルバリア層の底面における障壁高さΦ2と、上面における障壁高さΦ1との差をより小さくすることができる。すなわち、障壁高さの厚み方向対称性がさらに向上し、バイアス方向に影響されない、ほぼ同一のセンス電流－バイアス電圧曲線となるMTJ素子を得ることが可能になる。

【0130】本発明の様々な形態を補足的な開示をするために、以下の文献を参考文献として挙げる。

【0131】その文献とは、2000年7月20日に出願されたオリヴィエ・ルドンらによる米国特許出願「Magnetic Tunnel Junction Read Head Using Hybrid, Low Magnetization Flux Guide (ハイブリッド低磁化フラックスガイドを用いた磁気トンネル接合再生ヘッド)」(2000年3月27日に申請された米国仮出願第60/192,320号に対応する)の明細書およびその図面である。この発明は、最大のスピン分極を備えた材料を選択することによってTMR比を最大にする再生ヘッドの設計を目的とするものである。この再生ヘッドではハイブリッド低磁化材料を使用してフラックスガイドの効率を最大限に高めて大きな信号出力を達成することができる。

【0132】以上、上記の各実施の形態を挙げて本発明を説明したが、本発明は、上記実施の形態に限定されず、種々変形可能である。例えば、本実施の形態では、トンネルバリア層をアルミニウムを含む膜を酸化処理することによって形成したが、これに限定されるものではない。また、本実施の形態では、トンネルバリア層を2段階に分けて形成したが、さらに細分化し、第3のバリア膜やそれ以上のバリア膜を追加して多段階の酸化処理を施し、より均質なトンネルバリア層を生成することもできる。この場合、追加されるバリア膜は徐々に薄くなるようにすることが望ましい。

【0133】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1ないし請求項13のいずれか1項に記載の磁気トンネル接合素子および、請求項14ないし請求項38のいずれか1項に記載の磁気トンネル接合素子の製造方法によれば、トンネルバリア層が、酸化処理を施された第1のバリア層

と、第2のバリア層とを含むようにしたので、酸化処理を施された単一バリア層を含む従来のトンネルバリア層に比べて、厚み方向により均一な絶縁性を有するトンネルバリア層を得ることができる。よって、電気特性の対称性を改善でき、ESDおよびTDDDB特性を向上させると共に、室温下においても低い接合抵抗を維持しつつTMR比を向上させることができる。したがって、ハードディスクドライブやその他の装置において高密度磁気記録媒体のバイナリ・データ再生に適用可能であり、さらにはその他の磁場検出デバイスはもちろん、その他の同種のデバイスおよび環境に対しても適用可能である。さらに、不良率を低減することができ、効率的な大量生産が可能となる。

【0134】請求項39に記載の磁気トンネル接合型ヘッドおよび請求項40および請求項41に記載の磁気トンネル接合型ヘッドの製造方法によれば、磁気トンネル接合素子のトンネルバリア層が、酸化処理を施された第1のバリア層と、第2のバリア層とを含むようにしたので、酸化処理を施された単一バリア層を含む従来のトンネルバリア層に比べて、厚み方向により均一な絶縁性を有するトンネルバリア層を備えた磁気トンネル接合型ヘッドを得ることができる。よって、対称性に優れた電気特性を有し、ESDとTDDDBに対しても高い性能特性を有すると共に、室温下においても低い接合抵抗、かつ高いTMR比を示す再生ヘッドが得られる。この磁気トンネル接合型ヘッドは、ハードディスクドライブやその他の高密度磁気記録媒体のバイナリ・データ再生に適用可能である。さらに、不良率を低減することができ、効率的な大量生産が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係るMTJヘッドの平面図である。

【図2】図1のMTJヘッドの部分断面図である。

【図3】本発明の第1の実施の形態に係るMTJヘッドの変形例における断面図を示す。

【図4】図2に示す本発明の第1の実施の形態に係るMTJヘッドにおけるMTJ素子の断面図である。

【図5】図3に示す本発明の第2の実施の形態に係るMTJヘッドにおけるMTJ素子の断面図である。

【図6】従来の単一酸化法によって形成されたトンネルバリア層の断面図である。

【図7】本発明の第1の実施の形態に係る酸化法Iによって形成されたトンネルバリア層の断面図である。

【図8】本発明の第1の実施の形態に係るMTJ素子における接合抵抗値のトンネルバリア層の厚み依存性を示す特性図である。

【図9】本発明の第1の実施の形態に係るMTJ素子におけるTMR比のトンネルバリア層の厚み依存性を示す特性図である。

【図10】従来の単一酸化法によって厚み0.5nmの

トンネルバリア層を備えたMTJ素子におけるTMR比および接合抵抗値の磁場に対する応答曲線である。

【図11】本発明の第1の実施の形態に係る酸化法I-2によって厚み0.5nmのトンネルバリア層を備えたMTJ素子におけるTMR比および接合抵抗値の磁場に対する応答曲線である。

【図12】従来の単一酸化法によって厚み0.6nmのトンネルバリア層を備えたMTJ素子におけるTMR比および接合抵抗値の磁場に対する応答曲線である。

【図13】本発明の第1の実施の形態に係る酸化法I-2によって厚み0.6nmのトンネルバリア層を備えたMTJ素子におけるTMR比および接合抵抗値の磁場に対する応答曲線である。

【図14】本発明の第1の実施の形態に係る酸化法I-1によって厚み0.6nmのトンネルバリア層を備えたMTJ素子におけるTMR比および接合抵抗値の磁場に対する応答曲線である。

【図15】従来の単一酸化法によって厚み0.7nmのトンネルバリア層を備えたMTJ素子におけるTMR比および接合抵抗値の磁場に対する応答曲線である。

【図16】本発明の第1の実施の形態に係る酸化法I-2によって厚み0.7nmのトンネルバリア層を備えたMTJ素子におけるTMR比および接合抵抗値の磁場に対する応答曲線である。

【図17】本発明の第1の実施の形態に係る酸化法I-1によって厚み0.7nmのトンネルバリア層を備えたMTJ素子におけるTMR比および接合抵抗値の磁場に対する応答曲線である。

【図18】従来の単一酸化法および本発明の第1の実施の形態に係る酸化法Iによって形成されたトンネルバリア層を備えたMTJ素子におけるバイアス電圧-センス電流特性を示す特性図である。

【図19】従来の単一酸化法によって形成されたトンネルバリア層の障壁高さのプロファイルを示す概略図である。

【図20】本発明の第1の実施の形態に係る酸化法Iによって形成されたトンネルバリア層の障壁高さのプロファイルを示す概略図である。

【図21】本発明の第2の実施の形態に係る酸化法IIによって形成されたトンネルバリア層の上に強磁性ピンド層を備えたMTJ素子の断面図である。

【図22】本発明の第2の実施の形態に係る酸化法IIによって形成されたトンネルバリア層の下に強磁性ピンド層を備えたMTJ素子の断面図である。

【図23】本発明の第2の実施の形態に係る酸化法IIによって形成したトンネルバリア層を含むMTJ素子におけるアルミニウム層の厚みに対するTMR比を示す特性図である。

【図24】本発明の第2の実施の形態に係る酸化法IIによって形成したトンネルバリア層を含むMTJ素子に

におけるアルミニウム層の厚みに対する接合抵抗値を示す特性図である。

【図25】本発明の第2の実施の形態に係る酸化法ⅠⅠによるMTJ素子のバイアス電圧－センス電流特性を示す特性図である。

【図26】従来の単一酸化法によって形成されたトンネルバリア層の障壁高さのプロファイルを示す概略図である。

【図27】本発明の第2の実施の形態に係る酸化法ⅠⅠによって形成されたトンネルバリア層の障壁高さのプロファイルを示す概略図である。

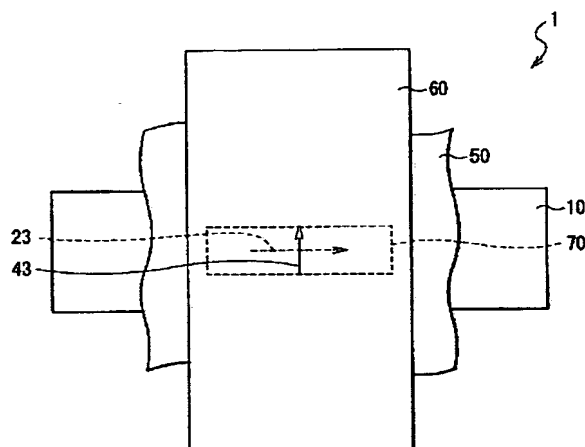
【図28】従来の酸化法ならびに本発明の第1および第

2の実施の形態に係る酸化法Ⅰ，ⅠⅠによって形成されたトンネルバリア層を含むMTJ素子において、バイアス電圧に対する抵抗差を示す特性図である。

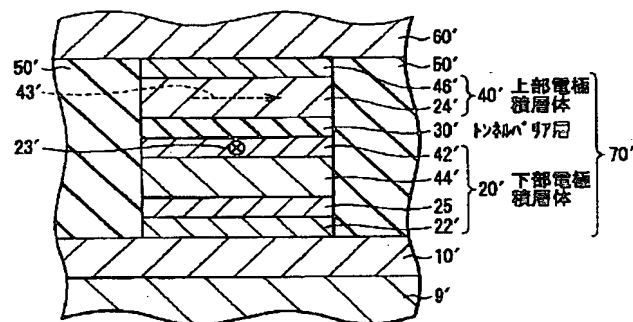
【符号の説明】

1…MTJヘッド、9…基板、10…下部電気リード、20…下部電極積層体、22…シード層、23…磁化方向、24…強磁性フリー層、30、31…トンネルバリア層、32、35、37…第1のバリア層、34、36、38…第2のバリア層、40…上部電極積層体、42…強磁性ピン層、44…反強磁性層、46…保護層、50…絶縁体、60…上部電気リード、70…MTJ素子

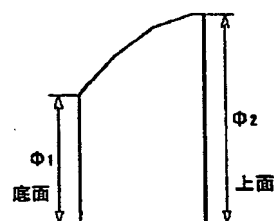
【図1】



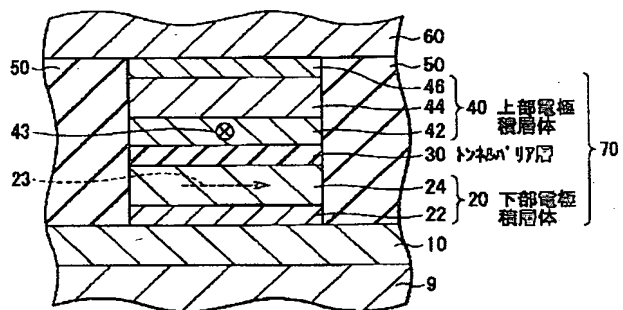
【図3】



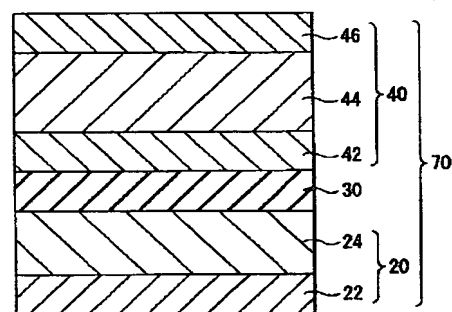
【図20】



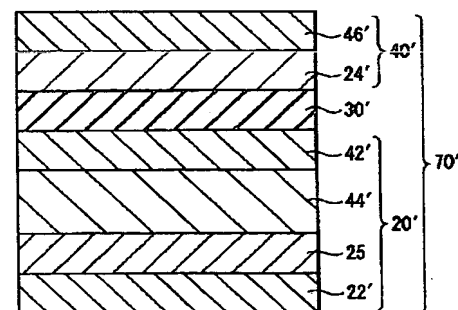
【図2】



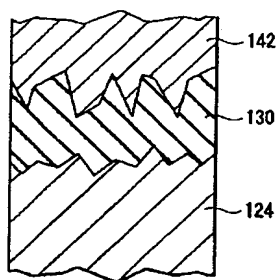
【図4】



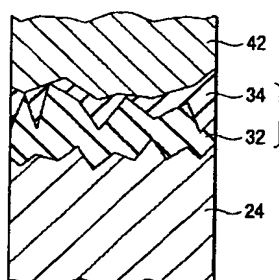
【図5】



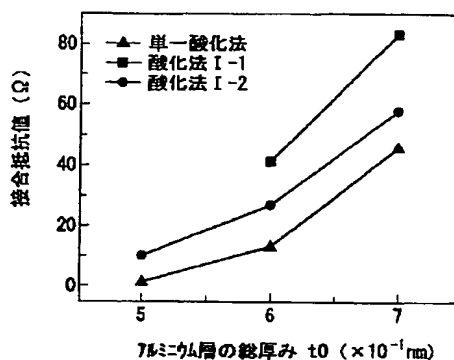
【図 6】



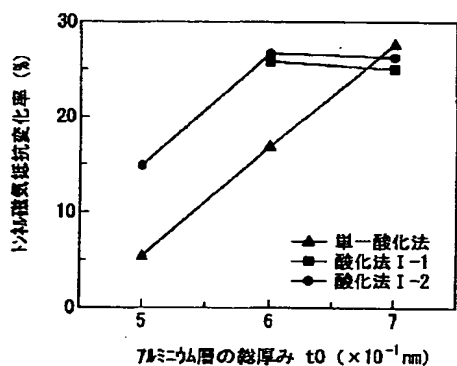
【図 7】



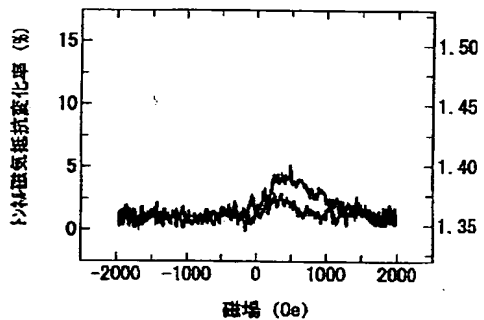
【図 8】



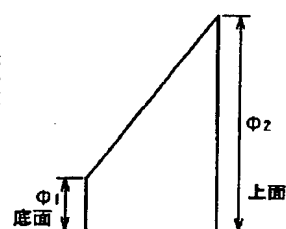
【図 9】



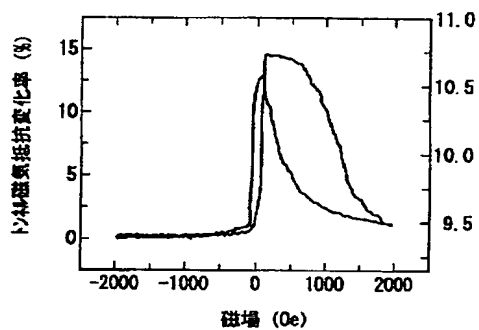
【図 10】



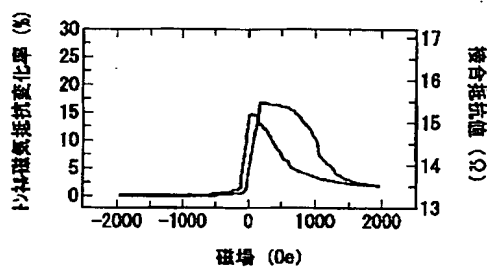
【図 19】



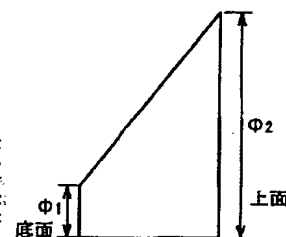
【図 11】



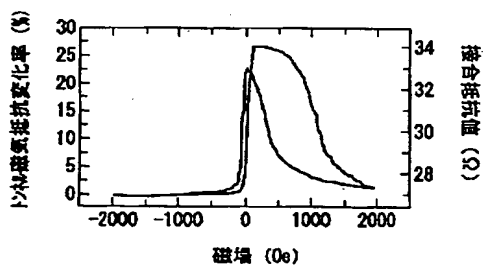
【図 12】



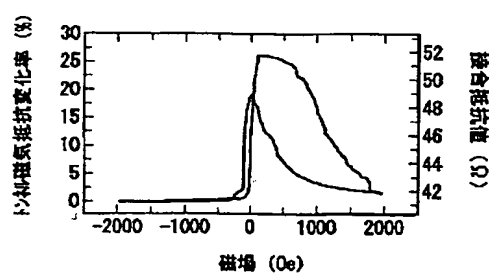
【図 26】



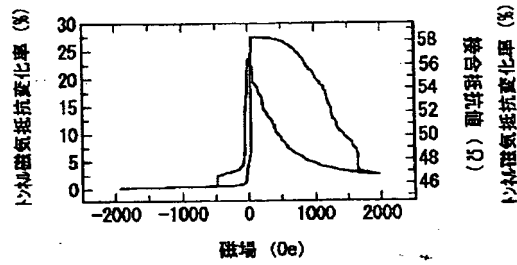
【図 13】



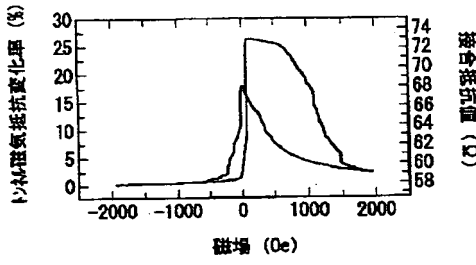
【図 14】



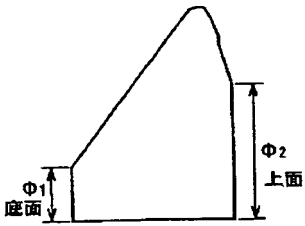
【図15】



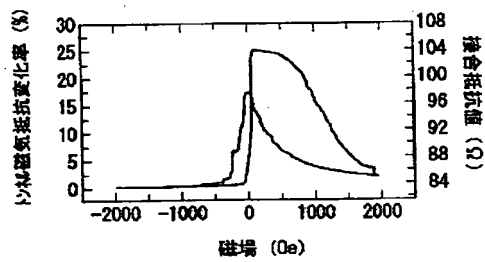
【図16】



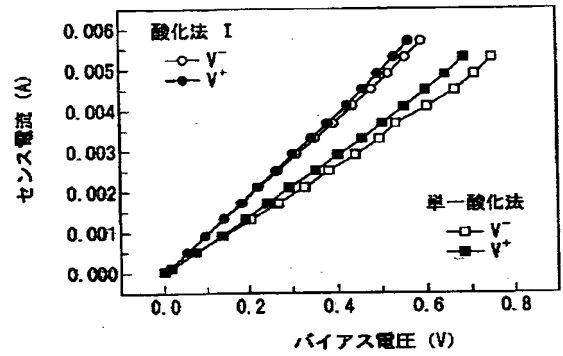
【図27】



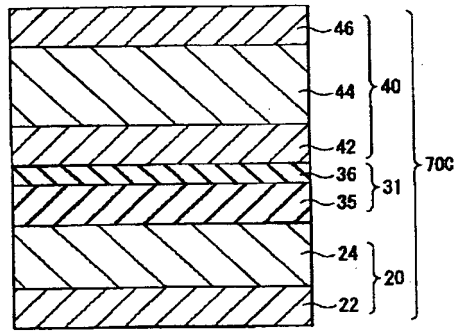
【図17】



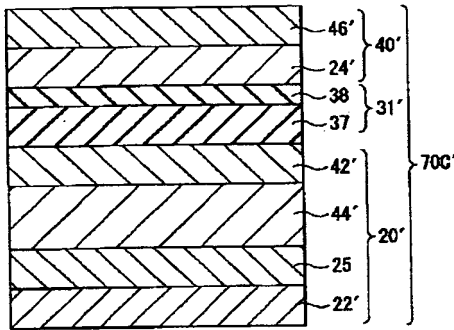
【図18】



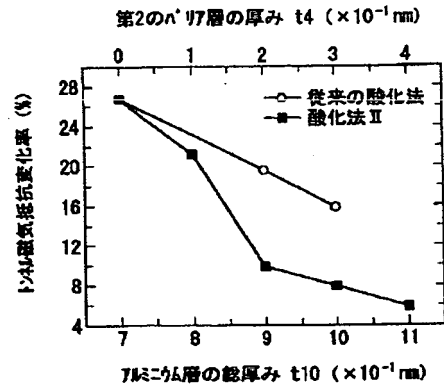
【図21】



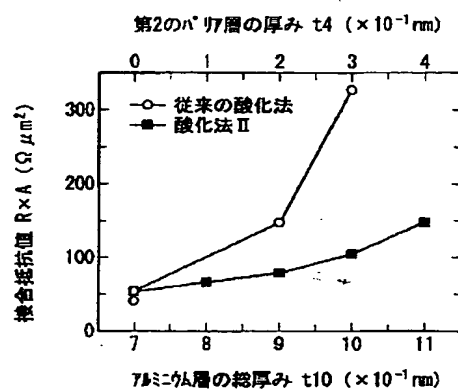
【図22】



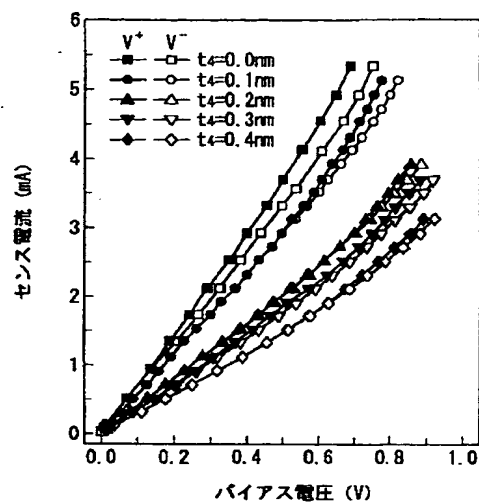
【図23】



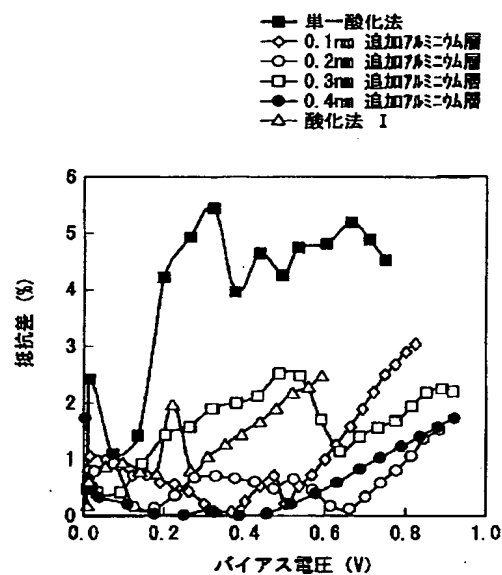
【図24】



【図25】



【図28】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H01L 43/12

識別記号

FI

G01R 33/06

テーマコード (参考)

R

Fターム (参考) 2G017 AD55 AD62 AD63 AD65
 5D034 BA02 CA00 CA04 DA07
 5E049 AA01 AA04 AA07 BA12 CB02
 DB12

THIS PAGE BLANK (USPTO)